

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/015044 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11B 9/00,
A23L 1/226, A61K 7/16, C07C 43/305

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008591

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. August 2003 (02.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 35 968.7 6. August 2002 (06.08.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SYMRISE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Mühlen-
feldstr. 1, 37603 Holzminden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SURBURG, Horst
[DE/DE]; Meiernberg 9, 37603 Holzminden (DE).
LOGES, Hubert [DE/DE]; Weserblick 9, 37671 Hötter
(DE). MACHINEK, Arnold [DE/DE]; Elsa-Brand-
ström-Weg 17, 37603 Holzminden (DE).(74) Anwalt: STILKENBÖHMER, Uwe; Eisenführ, Speiser
& Partner, Zusammenschluss Nr. 15, Martinstrasse 24,
28195 Bremen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CARVONE ACETALS USED AS FLAVOURINGS

(54) Bezeichnung: CARVONACETALE ALS AROMASTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to (-)-carvone acetals and to their use as flavourings. In a preferred embodiment, the invention relates to the use of said acetals for flavouring oral hygiene products.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft (-)-Carvonacetale und ihre Verwendung als Aromastoffe. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung dieser Acetale zur Aromatisierung von Mundhygieneprodukten.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/015044 A1

Carvonacetale als Aromastoffe

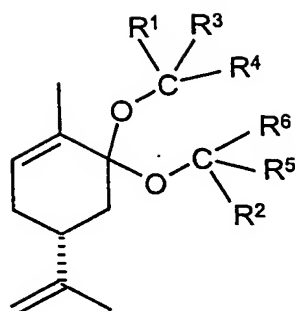
Die Erfindung betrifft (-)-Carvonacetale der allgemeinen Formel (I) und ihre Ver-
wendung als Aromastoffe. Weiterhin betrifft die Erfindung Aroma- und
Geschmackstoffkompositionen sowie Produkte enthaltend die erfindungsgemäßen
(-)-Carvonacetale, die Verwendung der Aroma- und Geschmackstoffkompositionen
zur Aromatisierung von Produkten und ein Verfahren zur Aromatisierung von
Produkten mit Aroma- und Geschmackstoff-kompositionen, welche die erfin-
dungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthalten.

(-)-Carvon, das im Krauseminzöl natürlich vorkommt, ist ein wertvoller Aromastoff
mit einem einmalig typischen warmen, süßen, frisch minzig-würzigen Geschmack.
Wie auch das Krauseminzöl wird (-)-Carvon hauptsächlich zur Aromatisierung von
Nahrungs- und Genußmitteln, von kosmetischen Produkten und pharmazeutischen
Präparaten eingesetzt. Hauptsächlich wird es zur Aromatisierung von Kaugummis
und Mundpflegeprodukten verwendet. In den meisten Anwendungsbereichen ist das
(-)-Carvon ausreichend stabil, beim Einsatz in Produkten und Zubereitungen mit
einem höheren pH-Wert ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, da sich das (-)-Carvon
unter diesen basischen Bedingungen chemisch und sensorisch verändert. Produkte
und Zubereitungen, die einen höheren pH-Wert aufweisen, sind z.B. Zahnpasten oder
andere Zahnpflegeprodukte auf Carbonat-Basis, die Calciumcarbonat,
Natriumhydrogencarbonat oder ähnliche alkalisch reagierende Stoffe enthalten.

Es besteht daher Bedarf an Aromastoffen mit einer typischen Krauseminznote, die in
Medien, in denen Carvon sich chemisch und/oder sensorisch verändert, z.B. in
alkalisch reagierenden Zahnpflegeprodukten, stabil sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von (-)-
Carvonacetalen der allgemeinen Formel (I),

- 2 -



(I)

als Aromastoffe,

5 worin

R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten;

10 oder wahlweise

R^4 und R^6 zusammen eine Kohlenstoffeinfachbindung oder eine Gruppe - $(CR^7R^8)_x$ - bedeuten, worin

15 x die Werte 1 oder 2 annehmen kann und

R^7 und R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen erzeugen einen starken und typischen Krauseminzgeschmack. Dieser Befund ist umso überraschender, da allgemein bekannt ist, dass bei Acetalisierungen von Carbonylverbindungen der sensorische Charakter sich verändert und die sensorische Intensität abnimmt. Überraschend ist auch, dass die Acetale der allgemeinen Formel (I) einen starken und typischen Geschmackseindruck
25 ergeben, obwohl ihr Geruch nur wenig ausgeprägt und eher untypisch zu nennen ist.

Die erfindungsgemäßen Acetale sind daher in hervorragendem Maße geeignet, um als Aromastoffe mit Krauseminzgeschmack in der Herstellung von Aroma- und Geschmackstoffkompositionen eingesetzt zu werden. Aromakompositionen bestehen
5 ausschließlic h aus flüchtigen geschmackserzeugenden Stoffen, während Geschmackstoffkompositionen auch nichtflüchtige Stoffe enthalten können, die z.B. süße, saure, bittere, scharfe und kühlende Geschmackseindrücke erzeugen.

Aroma- und Geschmackstoffkompositionen, die (-)-Carvonacetale der allgemeinen Formel (I) enthalten, können z. B. für die Aromatisierung von Nahrungs- und Genußmitteln, von Körperpflegeprodukten oder von pharmazeutischen Präparaten eingesetzt werden.
10

Nahrungs- und Genußmittel können Süßwaren wie Lutschbonbons, Kaugummis, Erfrischungsdragees, Komprimat e und Hartkaramellen sein.
15

Körperpflegeprodukte können Mundpflegeprodukte wie Zahnpasten, Zahngele, Zahncremes, Zahnpflegekaugummis und Mundwässer sein. Bevorzugt ist die Verwendung in Mundpflegeprodukten mit einem frischen, minzigen und kühlenden Geschmack.
20

Pharmazeutische Produkte können Lutschtabletten, Halspastillen oder Kautabletten sein. Wegen der guten Alkalistabilität eignen sich Aromakompositionen mit den erfindungsgemäßen Acetalen besonders für die Aromatisierung von Antacida.
25

Besonders bevorzugt ist die Aromatisierung von alkalisch reagierenden Mitteln, Produkten, Zubereitungen und Medien mit einem pH-Wert größer oder gleich 7,5, insbesondere von solchen mit einem pH-Wert zwischen 8-10, wie z.B. von Zahnpasten auf Carbonatbasis.
30

Die Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Formel (I) können Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, iso-Butyl- oder tert.-Butylgruppen sein. Bevorzugt sind Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- oder iso-Propylgruppen, ganz besonders bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl und Ethyl.

Bevorzugt ist die Verwendung von Carvonacetalen der Formel (I), worin R^1 bis R^6 ein Wasserstoffatom oder R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und die Reste R^3 bis R^6 ein Wasserstoffatom bedeuten oder R^4 und R^6 zusammen eine Kohlenstoffeinfachbindung darstellen und R^1 , R^2 , R^3 und R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von (-)-Carvondimethylacetal, (-)-Carvondiethylacetal, (-)-Carvonethylenglycolacetal, (-)-Carvon-1,2-propylenglycolacetal, (-)-Carvon-1,2-butylenglycolacetal und (-)-Carvon-2,3-butylenglycolacetal.

Die erfindungsgemäßen Acetale der Formel (I) können in allen diastereomeren und enantiomeren Formen oder deren Gemische vorliegen und verwendet werden.

Die Verbindungen (-)-Carvondimethylacetal, (-)-Carvondiethylacetal und (-)-Carvon-1,2-butylenglycolacetal sind neu.

In Nihon Yukagakkaishi 45, 865-870 (1996) sind die Synthese und die sensorischen Eigenschaften von Acetalen beschrieben. Unter den synthetisierten Verbindungen ist auch das (+)-Carvonethylenglycolacetal, dessen sensorische Eigenschaften jedoch nicht beschrieben werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Acetale kann auf an sich bekannte Art und Weise erfolgen. Zur Herstellung der acyclischen Acetale wird (-)-Carvon mit

Alkanolen in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, wie z.B. der entsprechenden Orthoameisensäureester der verwendeten Alkanole, umgesetzt, wie beispielsweise in Acta Chem. Scand B 41, 442-447 (1987) beschrieben. Die cyclischen Acetale können durch Reaktion von (-)-Carvon mit Diolen unter azeotroper Wasserabscheidung unter Katalyse von schwach sauren Katalysatoren erhalten werden (Bull. Soc. Chim. Belg. 102, 79-87 (1993)).

Zur Aromatisierung von Produkten können die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale in reiner Form verwendet, miteinander oder aber in einer besonders bevorzugten Form mit anderen Aroma- oder Geschmacksstoffen zu Aroma- oder Geschmacksstoffkompositionen kombiniert werden.

Als Aromastoffe eignen sich sowohl komplexe natürliche Rohstoffe wie aus Pflanzen gewonnene Extrakte und etherische Öle, bzw. daraus gewonnene Fraktionen und einheitliche Stoffe, als auch einheitliche synthetisch oder biotechnologisch gewonnene Aromastoffe.

Beispiele für natürliche Rohstoffe sind z.B.:

Pfefferminzöle, Krauseminzöle, Mentha-Arvensis-Öle, Anisöle, Nelkenöle, Citrusöle, Zimtrindenöle, Wintergrünöle, Cassiaöle, Davanaöle, Fichtennadelöle, Eucalyptusöle, Fenchelöle, Galbanumöle, Ingweröle, Kamillenöle, Kümmelöle, Rosenöle, Geraniumöle, Salbeiöle, Scharfgarbenöle, Sternanisöle, Thymianöle, Wacholderbeeröle, Rosmarinöle, Angelikawurzelöle und die Fraktionen dieser Öle.

25

Beispiele für einheitliche Aromastoffe sind z.B.:

Anethol, Menthol, Menthon, Isomenthon, Menthylacetat, Menthofuran, Menthylmethylether, Mintlacton, Eucalyptol, Limonen, Eugenol, Pinen, Sabinenhydrat, 3-Octanol, Carvon, gamma-Octalacton, gamma-Nonalacton, Germacren-D, Viridiflorol, 1,3E,5Z-Undecatrien, Isopulegol, Piperiton, 2-Butanon,

30

Ethylformiat, 3-Octylacetat, Isoamylisovalerianat, Hexanol, Hexanal, cis-3-Hexenol, Linalool, alpha-Terpineol, cis und trans Carvylacetat, p-Cymol, Thymol, 4,8-Dimethyl-3,7-nonadien-2-on, Damascenon, Damascone, Rosenoxid, Dimethylsulfid, Fenchol, Acetaldehyddiethylacetal, cis-4-Heptenal, Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd, 5 cis-Jasmon, Anisaldehyd, Methylsalicylat, Myrtenylacetat, 8-Ocimenylacetat, 2-Phenylethylalkohol, 2-Phenylethylisobutyrat, 2-Phenylethylisovalerat, Zimtaldehyd, Geraniol, Nerol, 2,2,5,5-Tetramethyl-1,3-dioxan, 2,2,5,-Trimethyl-1,3-dioxan, 2,5,5-Trimethyl-2-isopropyl-1,3-dioxan und 2,5,-Dimethyl-2-isopropyl-1,3-dioxan.

10 Bei chiralen Verbindungen können die genannten Aromastoffe als Racemat oder als einzelnes Enantiomer oder als enantiomerenangereichertes Gemisch vorliegen.

Beispiele für weitere Geschmackstoffe, die vorteilhaft mit den erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetalen kombiniert werden können, sind z.B. Stoffe mit einer 15 physiologischen Kühlwirkung, d.h. Stoffe, die in den Schleimhäuten eine Kälteempfindung hervorrufen. Solche Kühlwirkstoffe sind z.B. 1-Menthol, 1-Isopulegol, Menthonglycerinacetal, Menthyllactat, substituierte Menthan-3-carbonsäureamide (z.B. Menthan-3-carbonsäure-N-ethylamid), 2-Isopropyl-N,2,3-trimethylbutanamid, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, 3-Menthoxy-1,2-propandiol, 3-20 Menthoxy-2-methyl-1,2-propandiol 2-Menthoxyethanol, 2-Menthoxypropanol, 3-Menthoxypropanol, 4-Menthoxybutanol, 2-Hydroxyethylmenthylcarbonat, 2-Hydroxypropylmenthylcarbonat, Glycerinmenthylcarbonat, N-Acetylglycinmenthylester, Menthylhydroxycarbonsäureester (z.B. Menthyl-3-hydroxybutyrat), Menthan-3,8-diol, Menthyl-2-methoxyacetat, Menthyl-2-(2-methoxyethoxy)acetat, Menthylmonosuccinat, 2-Mercaptocyclodecanon, Menthyl-2-25 pyrrolidin-5-oncarboxylat.

Vorteilhaft ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale in Verbindung mit anderen Stoffen, die einen scharfen Geschmack oder eine Wärme- 30 oder Hitzeempfindung auf Haut und Schleimhäuten oder ein Prickel-, bzw. Kribbelgefühl im Mund- und Rachenraum hervorrufen, wie z.B. Paprikapulver,

- Chili-Pfeffer-Pulver, Extrakte aus Paprika, Extrakte aus Pfeffer, Extrakte aus Chili-Pfeffer, Extrakte aus Ingwerwurzeln, Extrakte aus Paradieskörnern (*Aframomum melegueta*), Extrakte aus Parakresse (*Jambu-Oleoresin*; *Spilanthes acmella*, bzw. *Spilanthes oleracea*), Extrakte aus Japanischem Pfeffer (*Zanthoxylum piperitum*), Extrakte aus *Kaempferia galanga*, Extrakte aus *Alpinia galanga*, Extrakte aus Wasserpfeffer (*Polygonum hydropiper*), Capsaicin, Dihydrocapsaicin, Gingerol, Paradol, Shogaol, Piperin, Saanshool-I, Saanshool-II, Sanshoamid, Spilanthol, Carbonsäure-N-Vanillylamide, insbesondere Nonansäure-N-vanillylamid, 2-Nonensäureamide, insbesondere 2-Nonensäure-N-isobutylamid, 2-Nonensäure-N-4-hydroxy-3-methoxyphenylamid, Alkylether von 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, insbesondere 4-Hydroxy-3-methoxybenzyl-n-butylether, Alkylether von 3-Hydroxy-4-methoxybenzylalkohol, Alkylether von 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, Alkylether von 3-Ethoxy-4-hydroxybenzylalkohol, Alkylether von 3,4-Methylendioxybenzylalkohol, Acetale von Vanillin, Acetale von Ethylvanillin, Acetale von Isovanillin, (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)essigsäureamide, insbesondere (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)essigsäure-N-n-octylamid, Allylisothiocyanat, Nicotinaldehyd, Methylnicotinat, Propylnicotinat, 2-Butoxyethylnicotinat, Benzylnicotinat, 1-Acetoxychavicol.
- Die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale können in den Aroma- bzw. Geschmackstoff-kompositionen zu einem Anteil von 0,1 bis 99 Gew.-% vorliegen. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt ein Gehalt von 5 bis 40 Gew.-%. In entsprechenden Fertigprodukten können diese Aroma- und Geschmackstoffkompositionen zu 0,00001 bis 50 Gew.-% enthalten sein, bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 0,001 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt ein Gehalt von 0,01 bis 5 Gew.-%.

Die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen können in reiner Form, als Lösungen oder auch in besonders zubereiteter Form verwendet und in gebrauchsfertige Produkte eingearbeitet werden.

Als Lösungsmittel eignen sich z.B. Ethylalkohol, 1,2-Propylenglycol, Triacetin, Benzylalkohol und fette Öle wie z.B. Kokosöl oder Sonnenblumenöl.

5 Die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmacksstoffkompositionen können auch Zusatz- und Hilfsstoffe wie z.B. Konservierungsstoffe, Farbstoffe, Antioxidantien, Fließ- und Verdickungsmittel enthalten.

10 In besonderen zubereiteten Formen können die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmacksstoffkompositionen an einen Träger gebunden, sprühgetrocknet oder auch verkapselt vorliegen.

Geeignete Träger für die gebundene Form können beispielsweise Kochsalz, Zucker, Stärken oder Zuckerschmelzen sein.

15

Die sprühgetrocknete Form wird üblicherweise aus den flüssigen Kompositionen hergestellt, indem man eine Emulsion unter Zugabe von bestimmten Mengen eines Trägerstoffs, vorzugsweise Biopolymere wie Stärke, modifizierte Stärken, Maltodextrine und Gummi Arabicum, herstellt. Diese Emulsion wird in
20 Sprühtrocknern durch Feinstverteilung bei gleichzeitiger Temperaturanwendung getrocknet. Es resultiert ein Pulver mit der gewünschten Beladung an flüssiger Aroma- oder Geschmacksstoffkomposition.

25 Die verkapselte Form wird üblicherweise ebenfalls aus den flüssigen Kompositionen durch Zugabe eines Trägerstoffs hergestellt. Es gibt verschiedene Technologien, mit denen Kapseln hergestellt werden können. Die gängigsten sind die Extrusion, die Sprühgranulation und die Coazervation. Die Partikelgrößen reichen üblicherweise von 10 µm bis 5 mm. Die gängigsten Kapselmaterialien sind verschiedene Stärken, Maltodextrin und Gelatine. In diesen Kapseln sind die flüssigen oder festen Aroma-
30 oder Geschmacksstoffkompositionen eingeschlossen und können durch verschiedene

Mechanismen wie Wärmeanwendung, pH-Verschiebung oder Kaudruck freigesetzt werden.

5 Die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale eignen sich zur Herstellung von Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen der unterschiedlichsten Geschmacksrichtungen.

10 Besonders sind die (-)-Carvonacetale für die Verwendung in Aroma- und Geschmackstoffkompositionen mit einem frischen, minzigen und kühlenden Geschmack geeignet. Diese frischen, minzigen und kühlenden Geschmackstoffkompositionen sind im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass sie neben den erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetalen bevorzugt eine Komponente aus der Gruppe umfassend Pfefferminzöle, Mentha-arvensis-Öle, Krauseminzöle, Eucalyptusöle, 1,8-Cineol (Eucalyptol), Menthol, Menthylmethylether und Substanzen mit physiologischer Kühlwirkung enthalten.

15 Die Gehalte der einzelnen Kompositionsbestandteile der Aroma- und Geschmackstoffkompositionen mit Minzegeschmack können dabei im allgemeinen zwischen 0,1 und 99,9 Gew.-% variieren.

20 Bevorzugt verwendet werden Minz-Kompositionen enthaltend 0,5 bis 30 Gew.-% der erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale und eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend Menthol, Menthon, Pfefferminz- bzw. Mentha-arvensis-Öle, Krauseminzöle, Eucalyptol, bzw. Eucalyptol-haltigen Eucalyptusöle, und Stoffe mit physiologischer Kühlwirkung.

25 Menthol kann dabei in einer Konzentration von 1 bis 90 Gew.-%, Menthon in einer Konzentration von 1 bis 70 Gew.-%, Gew.-% Pfefferminz-, bzw. Mentha-arvensis-Öle in einer Konzentration von 1 bis 90 Gew.-%, Krauseminzöle in einer Konzentration von 1 bis 90 Gew.-%, Eucalyptol, bzw. Eucalyptol-haltigen
30 Eucalyptusöle in einer Konzentration von 1 bis 90 Gew.-%, und Stoffe mit

physiologischer Kühlwirkung in einer Konzentration von 0,5 bis 90 Gew.-% enthalten sein.

5 Besonders bevorzugt verwendet werden Minz-Kompositionen enthaltend 1 bis 10 Gew.-% der erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale und mindestens zwei Komponenten ausgewählt aus der Gruppe der Komponenten Menthol, Menthon, Pfefferminz-, bzw. Mentha-arvensis-Öle, Krauseminzöle, Eucalyptol bzw. Eucalyptol-haltige Eucalyptusöle und Stoffe mit physiologischer Kühlwirkung.

10 Menthol kann dabei in einer Konzentration von 20 bis 60 Gew.-%, Menthon in einer Konzentration von 5 bis 30 Gew.-%, Pfefferminz- bzw. Mentha-arvensis-Öle in einer Konzentration von 5 bis 60 Gew.-%, Krauseminzöle in einer Konzentration von 5 bis 60 Gew.-%, Eucalyptol bzw. Eucalyptol-haltige Eucalyptusöle in einer Konzentration von 2 bis 50 Gew.-% und Stoffe mit physiologischer Kühlwirkung in
15 einer Konzentration von 1 bis 30 Gew.-% enthalten sein.

Stoffe mit physiologischer Kühlwirkung können die oben beschriebenen sein, wobei sie einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können. Vorteilhafte Gemische von Stoffen mit physiologischer Kühlwirkung enthalten mindestens eine Komponente,
20 bevorzugt mindestens zwei Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe der folgenden Stoffe: Menthonglycerinacetal, Menthylactat, substituierte Menthyl-3-carbonsäureamide (z.B. Menthyl-3-carbonsäure-N-ethylamid), 2-Hydroxyethylmenthylcarbonat und 2-Hydroxypropylmenthylcarbonat.

25 In diesen Gemischen von Stoffen mit physiologischer Kühlwirkung sind die einzelnen Komponenten bevorzugt in folgenden Konzentrationen enthalten: Menthonglycerinacetal zu 1 bis 99 Gew.-%, Menthylactat zu 1 bis 99 Gew.-%, Menthyl-3-carbonsäure-N-ethylamid zu 1 bis 99 Gew.-%, 2-Hydroxyethylmenthylcarbonat zu 1 bis 99 Gew.-% und 2-Hydroxypropylmenthylcarbonat zu 1 bis 99
30 Gew.-%.

Besonders bevorzugt sind folgende Konzentrationen: Menthonglycerinacetal zu 1 bis 70 Gew.-%, Menthylactat zu 1 bis 70 Gew.-%, Menthyl-3-carbonsäure-N-ethylamid zu 1 bis 70 Gew.-%, 2-Hydroxyethylmenthylcarbonat zu 1 bis 70 Gew.-% und 2-Hydroxypropylmenthylcarbonat zu 1 bis 70 Gew.-%.

5

Durch Zusatz weiterer Aromastoffe, z.B. vom Typ süß, süß-aromatisch, frisch, fruchtig oder gegebenenfalls auch von weiteren Geschmacksrichtungen, können diese Minz-Kompositionen geschmacklich modifiziert werden, wobei der Gewichtsanteil der zugesetzten Aromastoffe im allgemeinen 0,001 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil der Minz- und Kühlwirkstoffe, betragen kann. Bevorzugt ist ein Zusatz von 0,01 bis 30 Gew.-%; besonders bevorzugt ein Zusatz von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil der Minz- und Kühlwirkstoffe.

10

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale in derartigen Kompositionen wird im Mund- und Rachenraum ein angenehmer Krauseminzgeschmack und ein deutlicher minziger Frische-Effekt erzielt. Dabei werden die Geschmacksintensität, die Geschmacksfülle und besonders die Frische der Minz-Kompositionen erhöht und die frische kühlende Wirkung der Stoffe mit einer physiologischen Kühlwirkung verstärkt und verlängert.

15

20

Die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen mit Minze-Geschmack können vorteilhaft vor allem in Mundpflegemitteln, wie Zahnpasten und Mundwässern, Kaugummis, Nahrungsmitteln, wie Süßwaren und Lutschbonbons, und pharmazeutischen Präparaten eingesetzt werden.

25

Der Gehalt der die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen mit Minze-geschmack beträgt in gebrauchsfertigen Mundwässern 0,01 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 0,1 bis 0,3 Gew.-%. In Mundwasserkonzentraten liegt der Gehalt der die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Kompositionen zwischen 0,01 und 20 Gew.-%, bevorzugt ist ein Gehalt von 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt ein Gehalt von

30

3 bis 5 Gew.-%. In Zahnpasten und Kaugummis werden die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Kompositionen in einer Konzentration zwischen 0,1 und 5 Gew.-% verwendet, bevorzugt ist ein Gehalt von 0,5 bis 2 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 0,8 und 1,5 Gew.-%. In Lutschbonbons beträgt der Gehalt der die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Kompositionen zwischen 0,01 und 2 Gew.-%, bevorzugt ist ein Gehalt von 0,05 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt ein Gehalt zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%.

Zahnpasten, die mit den die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen aromatisiert werden, enthalten im allgemeinen ein abrasives System (Schleif- oder Poliermittel), wie z.B. Kieselsäure, Calciumcarbonate, Calciumphosphate, Aluminiumoxide und/oder Hydroxylapatite, oberflächenaktive Substanzen, wie z.B. Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylsarcosinat und/oder Cocamidopropylbetain, Feuchthaltemittel, wie z.B. Glycerin und/oder Sorbit, Verdickungsmittel, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Polyethylenglycole, Carrageenane und/oder Laponite®, Süßstoffe, wie z.B. Saccharin und/oder Aspartame, Stabilisatoren und aktive Wirkstoffe, wie z.B. Natriumfluorid, Natriummonofluorophosphat, Zinndifluorid, quartäre Ammoniumfluoride, Zinkcitrat, Zinksulfat, Zinnpyrophosphat, Zinndichlorid, Mischungen verschiedener Pyrophosphate, Triclosan, Cetylpyridiniumchlorid, Aluminiumlactat, Kaliumcitrat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Strontiumchlorid, Wasserstoffperoxid und/oder Natriumbicarbonat.

Kaugummis, die mit den die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen aromatisiert werden, bestehen im allgemeinen aus einer Kaugummibase, d.h. einer beim Kauen plastisch werdenden Kaumasse, aus Zuckern verschiedener Arten, Zuckeraustauschstoffen, Süßstoffen, Zuckeralkoholen, Feuchthaltemitteln, Verdickern, Emulgatoren und Stabilisatoren.

Bei der Anwendung von Fertigprodukten, die Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen mit den erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetalen

enthalten, zeigt es sich, dass die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale, bzw. die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen sich auch besonders dafür eignen, die Atemluft zu erfrischen und schlechten Mundgeruch zu neutralisieren bzw. zu reduzieren.

5

Die Verwendung der erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale bzw. der die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen in Mundpflege-produkten, wie z. B. Mundwässern, Zahnpasten und Kaugummi führt dazu, dass unangenehme, vor allem bittere oder adstringierende Geschmackseindrücke maskiert oder neutralisiert werden, die z.B. durch Stoffe wie Triclosan, Zinkcitrat, -sulfat, Poly- und Pyrophosphaten, Bicarbonate, Strontium- und Kaliumsalze, Zinnpyrophosphat, -chlorid, Aluminiumlactat, Wasserstoffperoxid, Fluoride, Vitamine, Cetylpyridiniumchlorid sowie von Emulgatoren, wie z.B. besonders Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylsarkosinat und Cocamidopropylbetain, und Süßstoffen, wie z.B. Aspartam, Saccharin, Acesulfam-K, Sorbit, Xylit, Cyclamate (z.B. Natriumcyclamat), Sucralose, Alitam, Neotam, Thaumatin, Neohesperidin DC, Maltit, Lactit oder Kaugummi-Massen hervorgerufen werden.

10

15

20

25

Die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale bzw. die die erfindungsgemäßen (-)-Carvonacetale enthaltenden Aroma- oder Geschmackstoffkompositionen eignen sich besonders auch für den Einsatz in pharmazeutischen Präparaten, wie z. B. Hals- oder Hustenbonbons. Wegen ihrer ausgezeichneten Stabilität in alkalischen Medien sind sie auch hervorragend für die Aromatisierung von Antacida geeignet. Sie eignen sich ebenfalls für die Maskierung des bitteren Geschmacks von Medikamenten, die oral verabreicht werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

30

Beispiel 1: (-)-Carvondimethylacetal

15 g (-)-Carvon werden bei Raumtemperatur in einer Portion zügig zu einer Mischung aus 16,1 g Trimethylorthoformiat, 20 ml Methanol und 10 mg p-Toluolsulfonsäure gegeben. Nach 5 min Rühren werden 2 g Soda hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, die leichtflüchtigen Komponenten abgezogen, der
5 erhaltene Rückstand in Diethylether aufgenommen und neutral gewaschen. Nach Einengen erhält man einen Rückstand der zu einem Drittel aus (-)-Carvondimethylacetal und zu zwei Dritteln aus unumgesetzten (-)-Carvon besteht. Reines (-)-Carvondimethylacetal wurde durch Rektifikation an einer Spaltrohr®-Kolonne (Fischer Technology GmbH) erhalten, Sdp. 84°C/2,6 mbar.

10

Massenspektrum: m/z (%) = 196 (M+, 3); 181 (13); 165 (78); 149 (21); 138 (29); 128 (43); 123 (100); 113 (38); 91 (29); 79 (16); 69 (10); 53 (14); 41 (19).

15

Sensorische Beurteilung: schwacher, leicht grüner Geruch, etwas schwach nach Krauseminze;
starker und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze.

Beispiel 2: (-)-Carvondiethylacetal

20

(-)-Carvondiethylacetal wurde analog zu (-)-Carvondimethylacetal hergestellt. Sdp. 82°C/1 mbar.

25

Massenspektrum: : m/z (%) = 224 (M+, 2); 209 (13); 179 (100); 156 (34); 152 (28); 137 (40); 123 (22); 109 (76); 100 (29); 91 (18); 82 (15); 67 (10); 55 (12); 43 (21).

Sensorische Beurteilung: schwacher, wenig charakteristischer Geruch;
starker und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze.

Beispiel 3: (-)-Carvonethylenglycolacetal

Eine Mischung aus 150 g (-)-Carvon, 124 g Ethylenglycol, 500 ml Toluol und 2 g gepulvertem Kaliumhydrogensulfat wurden solange an einem Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht, bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und neutralisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das (-)-Carvonethylenglycolacetal durch Fraktionierung des Rückstandes an einer Spaltrohr®-Kolonne in reiner Form erhalten. Sdp. 83°C/0,9 mbar.

Massenspektrum: m/z (%) = 194 (M+, 2); 179 (1); 139 (13); 126 (100); 114 (5); 99 (9); 82 (21); 67 (7); 53 (7); 41 (11).

Sensorische Beurteilung: schwacher, etwas lösungsmittelartiger Geruch; starker und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze.

Beispiel 4: (-)-Carvon-1,2-propylenglycolacetal

(-)-Carvon-1,2-propylenglycolacetal wurde analog zu (-)-Carvonethylenglycolacetal aus (-)-Carvon und 1,2-Propylenglycol hergestellt. Sdp. 101°C/2 mbar.

Massenspektrum: m/z (%) = 208 (M+, 3); 153 (13); 140 (100); 128 (5); 95 (16); 82 (47); 67 (7); 54 (7); 41 (11).

Sensorische Beurteilung: schwacher, etwas lösungsmittelartiger Geruch; starker und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze.

Beispiel 5: (-)-Carvon-1,2-butylenglycolacetal

(-)-Carvon-1,2-butylenglycolacetal wurde analog zu (-)-Carvonethylenglycolacetal aus (-)-Carvon und 1,2-Butylenglycol hergestellt. Sdp. 96°C/0,3 mbar.

5

Massenspektrum: m/z (%) = 222 (M+, 2); 167 (7); 154 (100); 100 (28); 82 (33); 55 (32); 41 (11).

10

Sensorische Beurteilung: schwacher, etwas lösungsmittelartiger Geruch; kräftiger und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze.

Beispiel 6: (-)-Carvon-2,3-butylenglycolacetal

15

(-)-Carvon-2,3-butylenglycolacetal wurde analog zu (-)-Carvonethylenglycolacetal aus (-)-Carvon und 2,3-Butylenglycol hergestellt. Sdp. 109°C/5 mbar.

Massenspektrum: m/z (%) = 222 (M+, 1); 167 (5); 154 (100); 119 (7); 95 (7); 82 (63); 67 (5); 55 (7); 41 (8).

20

Sensorische Beurteilung: schwacher, etwas lösungsmittelartiger Geruch; deutlicher und typischer Geschmack nach (-)-Carvon und Krauseminze.

Beispiel 7: Zahnpasta-Aroma für die Verwendung in einer Bicarbonat-Zahnpasta

25

Durch Mischen von

30 Gew.-% (-)-Carvon-1,2-propylenglycolacetal,

5 Gew.-% Anethol,

30

50 Gew.-% Pfefferminzöl arvensis rektifiziert und

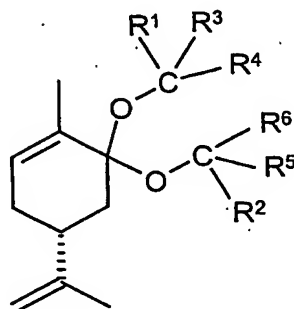
15 Gew.-% Pfefferminzöl Willamette

5 wird ein Zahnpasta-Aroma vom Krauseminztyp hergestellt, das mit einer Konzentration von 1,2 Gew.% in eine Zahnpasta-Masse eingearbeitet wird, die zu 65 Gew.% aus Natriumbicarbonat besteht. Die Zahnpasta wurde unter Praxisbedingungen getestet und von einem sensorisch geschulten Expertenpanel bewertet. Es wurde ein schöner, kräftiger Krauseminzgeschmack festgestellt, der sich im Gegensatz zu einem entsprechenden Aroma mit (-)-Carvon bzw. (-)-Carvonhaltigem Krauseminzöl auch bei länger andauernder Lagerzeit nicht veränderte.

Patentansprüche

1. Verwendung von (-)-Carvonacetalen der allgemeinen Formel (I),

5



als Aromastoffe,

10

worin R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten;

15

oder wahlweise R^4 und R^6 zusammen eine Kohlenstoffeinfachbindung oder eine Gruppe $-(CR^7R^8)_x$ bedeuten, worin x die Werte 1 oder 2 annehmen kann und R^7 und R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

20

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) R^1 bis R^6 ein Wasserstoffatom oder R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R^3 bis R^6 ein Wasserstoffatom bedeuten oder die Reste R^4 und R^6 zusammen eine Kohlenstoffeinfachbindung darstellen und R^1 , R^2 , R^3 und R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

25

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass (-)-Carvondimethylacetal, (-)-Carvondiethylacetal, (-)-Carvonethylenglycolacetal, (-)-Carvon-1,2-propylenglycol-acetal, (-)-Carvon-1,2-butylenglycolacetal oder (-)-Carvon-2,3-butylenglycolacetal verwendet werden.
- 5
4. (-)-Carvondimethylacetal, (-)-Carvondiethylacetal und (-)-Carvon-1,2-butylenglycol-acetal.
- 10
5. Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen enthaltend (-)-Carvonacetale der Formel (I) aus Anspruch 1.
6. Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Gehalt an (-)-Carvonacetalen der Formel (I) von 0,5 bis 60 Gew.% aufweisen.
- 15
7. Nahrungs- und Genußmittel, Körperpflegeprodukte und pharmazeutische Präparate enthaltend (-)-Carvonacetale der Formel (I) aus Anspruch 1.
- 20
8. Körperpflegeprodukte nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Mundpflegeprodukte, insbesondere Zahnpasten, Zahngel, Zahncremes, Zahnpflege-kaugummi und Mundwässer, handelt.
9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen pH-Wert von größer oder gleich 7,5 aufweisen.
- 25
10. Verfahren zur Aromatisierung von Nahrungs- und Genußmitteln, von Körperpflegeprodukten oder pharmazeutischen Präparaten, dadurch gekennzeichnet, dass Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen gemäß Anspruch 5 oder 6 eingearbeitet werden.
- 30

11. Verwendung von Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen gemäß Anspruch 5 oder 6 zur Aromatisierung von Nahrungs- und Genußmitteln, von Körperpflegeprodukten oder pharmazeutischen Präparaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP 03/08591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11B9/00 A23L1/226 A61K7/16 C07C43/305

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11B A23L A61K C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, FSTA, BIOSIS, EMBASE, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KAMETANI, TETSUJI ET AL: "Simple and chemoselective deprotection of acetals using aqueous dimethyl sulfoxide" CHEMISTRY LETTERS (1989), (5), 901-4, 1989, XP009019884 table 2	5
X	SANZ-BURATA, MANUEL ET AL: "Resolution of racemic ketones and aldehydes via diastereoisomeric acetals by gas-liquid chromatography. II. Diastereoisomeric ketals with 2,3-butanediol" AFINIDAD (1970), 27(281), 698-704, 1970, XP009019931 table 1	5
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2003

Date of mailing of the international search report

05/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Smeets, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/08591

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	YADAV G D ET AL: "KINETICS OF ACETALIZATION OF PERFUMERY ALDEHYDES WITH ALKANOLS OVER SOLID ACID CATALYSTS" CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, OTTAWA, ONT, CA, vol. 77, June 1999 (1999-06), pages 489-496, XP009017814 page 489, left-hand column, paragraph 1 - paragraph 2	1-11
A	EP 1 096 004 A (PROCTER & GAMBLE) 2 May 2001 (2001-05-02) page 4, line 45 -page 5, line 42; claims	1-11
A	NOMURA M ET AL: "Synthesis of Physiologically Active Substances from Several Cyclic Monoterpenyl Ketones" NIHON YUKAGAKKAISHI, vol. 45, no. 9, 1996, pages 865-870, XP009019880 cited in the application abstract; figures	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP 03/08591

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1096004	A	02-05-2001	EP	1096004 A2	02-05-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08591

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11B9/00 A23L1/226 A61K7/16 C07C43/305

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11B A23L A61K C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, FSTA, BIOSIS, EMBASE, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KAMETANI, TETSUJI ET AL: "Simple and chemoselective deprotection of acetals using aqueous dimethyl sulfoxide" CHEMISTRY LETTERS (1989), (5), 901-4 , 1989, XP009019884 Tabelle 2	5
X	SANZ-BURATA, MANUEL ET AL: "Resolution of racemic ketones and aldehydes via diastereoisomeric acetals by gas-liquid chromatography. II. Diastereoisomeric ketals with 2,3-butanediol" AFINIDAD (1970), 27(281), 698-704 , 1970, XP009019931 Tabelle 1	5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Smeets, D

INTERNATIONALLER RECHERCHENBERICHT

Inventar des Aktenzeichens

PCT/EP 03/08591

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>YADAV G D ET AL: "KINETICS OF ACETALIZATION OF PERFUMERY ALDEHYDES WITH ALKANOLS OVER SOLID ACID CATALYSTS" CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, OTTAWA, ONT, CA, Bd. 77, Juni 1999 (1999-06), Seiten 489-496, XP009017814 Seite 489, linke Spalte, Absatz 1 - Absatz 2</p> <p>----</p>	1-11
A	<p>EP 1 096 004 A (PROCTER & GAMBLE) 2. Mai 2001 (2001-05-02) Seite 4, Zeile 45 -Seite 5, Zeile 42; Ansprüche</p> <p>----</p>	1-11
A	<p>NOMURA M ET AL: "Synthesis of Physiologically Active Substances from Several Cyclic Monoterpenyl Ketones" NIHON YUKAGAKKAISHI, Bd. 45, Nr. 9, 1996, Seiten 865-870, XP009019880 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildungen</p> <p>-----</p>	1-11

INTERNATIONALLER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08591

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1096004 A	02-05-2001	EP 1096004 A2	02-05-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.